

SEP 2002
RECEIVED
RECORDS CENTER



environmental migration of long-lived radionuclides

PROCEEDINGS OF A
SYMPOSIUM
KNOXVILLE, 27-31 JULY 1982
ORGANIZED BY
IAEA, CEC AND NEA (OECD)



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, VIENNA, 1982

ADMIN RECORD

1/12
Best Available Copy

SW-A-004566

ENVIRONMENTAL MIGRATION
OF LONG-LIVED RADIONUCLIDES
IAEA, VIENNA, 1982
STI/PUB/597
ISBN 92-0-020082-6

© IAEA, 1982

Permission to reproduce or translate the information contained in this publication may be obtained by writing to the International Atomic Energy Agency, Wagramerstrasse 5, P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria.

Printed by the IAEA in Austria
April 1982

SEP 2002
RECEIVED
RECORDS CENTER

2

A défaut d'une expérimentation beaucoup plus complexe réalisée in situ sur des roches non perturbées, cette méthode relativement simple et à faible encombrement doit permettre, grâce à la multiplicité des mesures possibles, de faire des intercomparaisons et de préciser les paramètres de sorption-désorption. Ce type d'expérience devrait se substituer à tout autre effectué avec des roches compactes découpées ou broyées.

IAEA-SM-257/32P

**FIXATION D'ELEMENTS TRANSURANIENS
A DIFFERENTS DEGRES D'OXYDATION
SUR LES ARGILES***

A. BILLON

Département de chimie appliquée
et de chimie analytique,
CEA, Centre d'études nucléaires
de Fontenay-aux-Roses,
Fontenay-aux-Roses, France

Abstract-Résumé

**FIXATION OF TRANSURANICS WITH DIFFERENT DEGREES OF OXIDATION ON
CLAYS.**

Distribution coefficient (K_d) measurements available in the literature relate to plutonium, without reference to any particular valence state. It would be of interest to be able to ascertain the behaviour of this element (and the transuranics in general) from the nature of the chemical species taking part in the interaction with a natural or artificial medium (radioactive waste containment barriers). The author cites the results of measurements made for Np(IV), Np(V), Pu(IV), Pu(VI) and Am(III). Two types of clay have been tried out - bentonite and attapulgite. When the transuranic has been oxidized to a suitable degree, preferably by an electrochemical technique, it is brought into contact with a clay suspension. After stirring, decantation and filtration, the transuranic is analysed in the aqueous phase, by photospectrometry when the concentration makes it possible to do so (for NpO_2^+ and PuO_2^{2+} , which have high molar absorption coefficients ϵ , or else by counting techniques (liquid scintillation and gamma spectrometry). The results are given in the form of graphs ($\log K_d = f(\text{pH})$) or tables. Emphasis is given to the accuracy and reproducibility of the measurements. The effect of several mineral or organic anions (EDTA) on the retention of Np(V) is considered. An analysis is made of the behaviour of plutonium in accordance with its degree of oxidation.

* Travail réalisé dans le cadre d'un contrat d'études CEA-CCE.

3

FIXATION D'ÉLEMENTS TRANSURANIENS A DIFFÉRENTS DEGRÉS D'OXYDATION SUR LES ARGILES.

Les mesures du coefficient de distribution (K_d) disponibles actuellement dans la littérature concernent le plutonium sans référence à un état de valence particulier. Il apparaît intéressant de préciser le comportement de cet élément (plus généralement des transuraniens) suivant la nature des espèces chimiques mises en jeu dans l'interaction avec le milieu naturel ou artificiel (barrières de confinement des déchets radioactifs). On rapporte les résultats de mesures effectuées qui concernent Np(IV), Np(V), Pu(IV), Pu(VI), Am(III). Deux types d'argile ont été expérimentés: bentonite et attapulgite. Le transuranien amené au degré d'oxydation convenable, de préférence électrochimiquement, est mis au contact d'une suspension d'argile. Après agitation, décantation, filtration, le transuranien est analysé dans la phase aqueuse par spectrophotométrie, lorsque la concentration le permet (cas de NpO_2^+ , PuO_2^{2+} dont les coefficients d'absorption molaire ϵ sont élevés), ou par des techniques de comptage (scintillation liquide, spectrométrie γ). Les résultats sont présentés sous forme de figures ($\log K_d = f(\text{pH})$) ou de tableaux. L'accent est mis sur la précision et la reproductibilité des mesures. L'influence de quelques anions minéraux ou organiques (EDTA) sur la rétention de Np(V) a été examinée. Le comportement du plutonium suivant le degré d'oxydation est analysé.

1. INTRODUCTION

L'étude de la rétention d'éléments radioactifs par des barrières géochimiques naturelles met en jeu de très nombreux paramètres. On peut toutefois l'aborder de deux façons différentes. L'une, très pragmatique, consiste à évaluer de façon générale la fixation d'une espèce métallique ou métalloïdique M, en ignorant délibérément l'existence de nombreuses formes différentes sous lesquelles l'élément peut se trouver en solution. L'autre s'intéresse à la rétention d'une forme particulière que l'on a réussi à identifier et à maintenir en solution dans des conditions données.

Les deux méthodes sont intéressantes. La première conduit à des valeurs difficilement extrapolables si l'on varie beaucoup les conditions de l'étude, mais donne des valeurs directement utilisables dans la pratique. La seconde permet une généralisation plus facile des phénomènes à condition toutefois que l'on dispose de suffisamment de données et que l'on n'ait pas omis dans l'étude une forme prépondérante de l'espèce étudiée qui serait passée inaperçue, ce qui pourrait fausser complètement les valeurs des coefficients de rétention.

En pratique les deux méthodes sont complémentaires, l'une recoupant l'autre. Dans le cas de l'étude des transuraniens, nous avons choisi un compromis consistant dans un premier temps à suivre le comportement de la forme la plus usuelle en solution, par exemple Am^{3+} , NpO_2^+ , Pu^{4+} , puis par la suite Np^{4+} , PuO_2^{2+} , PuO_2^+ , dont la présence en solution, indépendamment d'une interaction avec la barrière géologique, est probable, enfin Pu^{3+} dont l'existence dans des solutions de laboratoire n'est réelle que dans des cas très particuliers (milieux réducteurs) susceptibles cependant d'être rencontrés dans la nature.

Nous rapportons ici des résultats obtenus avec des matériaux argileux (bentonite, attapulgite) susceptibles de jouer un rôle de barrière dans le conditionnement et le stockage de certains types de déchets radioactifs et quelques éléments transuraniens.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. L'équilibre entre les deux phases solide et aqueuse est réalisé par agitation pendant 24 h (agitateur Turbomax-Desaga) à la température ambiante, $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

A 0,1 g d'argile on ajoute 20 ml d'eau désionisée puis 1 ml (pipette Eppendorf) de la solution, en général en milieu acide, du transuraniens à étudier. On compense alors l'excès d'acide ou de base par ajout de soude ou d'acide perchlorique (nitrique) de façon à obtenir le pH désiré.

L'équilibre acido-basique entre les deux phases est long à s'établir (sauf dans les milieux extrêmes, $\text{pH} < 3$ ou $\text{pH} > 10$); aussi la méthode retenue consiste à ajouter, en se basant sur une courbe de titrage préalable, la quantité désirée d'ions H^+ ou OH^- ; le pH est alors mesuré seulement au bout de 24 h.

Les mesures d'absorbance ou les comptages sont effectués sur la solution à l'équilibre après décantation et filtration sur filtre Milipore 0,22 μm .

Argiles – Elles ont les caractéristiques suivantes¹

	CE	Composition chimique			
		$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} + \text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	Fe_2O_3
Bentonite	64,26	66%	8,65%	3,85%	4,70%
Attapulgite	37	66,5%	5,9%	1,76%	4,40%

CE: Capacité d'échange, milliéquivalents échangeables pour 100 g d'argile.

2.2. Solutions d'éléments transuraniens

Neptunium – Ce sont des solutions de ^{237}Np de concentration 10^{-2} à 10^{-3} M obtenue par dissolution de l'oxyde NpO_2 en milieu HClO_4 . Le neptunium est

¹ Résultats BRGM – Contrat CCE – La composition minéralogique de la bentonite a été établie. Ce matériau contient: dolomite 10%, quartz 5%, illite 15%.

5

amené au degré d'oxydation convenable par électrochimie et son degré d'oxydation est vérifié par spectrophotométrie. Les dilutions nécessaires sont préparées à partir de ces solutions mères.

Plutonium – Le même procédé est utilisé avec, indifféremment, l'utilisation de solution nitrique ou perchlorique. Pu(VI) est préparé par voie chimique, par oxydation de Pu(IV) par Ce(IV) en léger excès.

Américium – Solutions nitriques d'américium (III), étalonnées en activité par le Laboratoire de métrologie des rayonnements ionisants (LMRI) à Saclay (France).

2.3. Mesures

Np(V) est suivi par spectrophotométrie d'absorption à la longueur d'onde de 980 nm. Le coefficient d'absorption molaire ϵ , légèrement variable suivant le milieu, est voisin de $400 \text{ M} \cdot \text{cm}^{-1}$, ce qui autorise une limite de détection de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (soit $6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ en Np). [Varian: Cary 17 D spectrophotomètre – USA]. Pu et Np, en général, sont mesurés, par scintillation liquide (S.L. 4000 – Intertechnique France).

A 1 ml de prise d'essai, on ajoute 12 ml d'Instagel (Packard). Le blanc d'appareillage en présence du mélange scintillant est de 60 impulsions par minute.

L'américium est suivi grâce à son pic photoélectrique de 59,6 keV sur une chaîne de spectrométrie γ conventionnelle avec un détecteur Ge-Li coaxial vrai dont la résolution est de 2 keV sur les pics de ^{60}Co . Le blanc d'appareillage est relativement élevé, environ 70 coups/heure sous le pic photoélectrique.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Comportement du neptunium

C'est l'élément qui a été le plus étudié et un certain nombre de mesures ont été faites avec la bentonite, dans des conditions expérimentales assez éloignées des conditions réelles de migration en milieu géologique puisque les concentrations de neptunium à l'équilibre entre argile et solution se situent dans la gamme 10^{-5} M à 10^{-4} M .

La figure 1a donne les variations de $\log K_d$ (où K_d est en $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$) en fonction du pH pour Np(V) en l'absence de complexants ajoutés au mélange eau + bentonite.

60

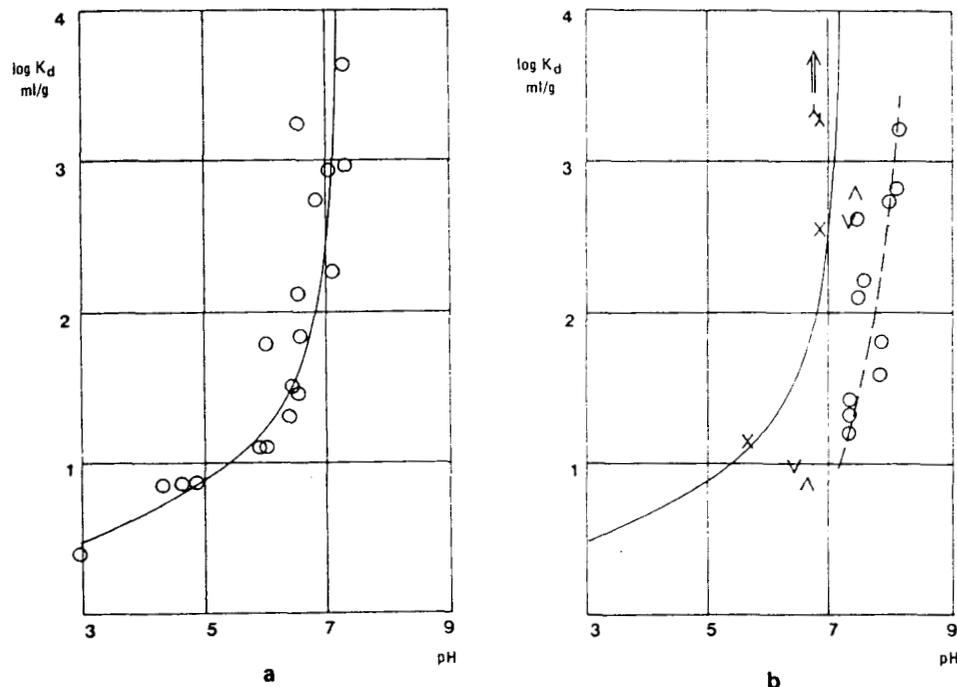


FIG.1. Courbe de partage de Np(V) sur bentonite, a) sans ajout de complexant, b) avec complexant. Argile 0,1 g, phase aqueuse 21-28 ml (dont 1 ml Np(V) 0,4 mM).

La figure 1b montre comment varient les coefficients de partage en présence d'anions complexants dans un rapport (Np/complexant) \approx 20. La courbe en trait plein de la figure 1a est reportée de façon à permettre une comparaison.

Cette courbe de partage est repoussée de façon significative vers des pH plus élevés en présence d'anions fluorures, ce qui indique une fixation moins forte du neptunium sur la bentonite en présence de ce complexant. Les autres points ne sont pas nécessairement significatifs d'une différence de comportement, sauf peut-être pour ceux représentatifs des sulfates, qui se situent entre la courbe de partage sans complexant ajouté et celle en présence de fluorure.

En présence d'EDTA, entre pH 5 et 8, le coefficient de partage est nul, tout le neptunium se trouvant dans la phase aqueuse à l'équilibre, à la précision des mesures près.

En présence de phosphate, dans des conditions identiques, on ne retrouve plus de neptunium en solution. Tout est passé dans la phase argile; compte tenu des limites de détection, $\log K_d$ est $\geq 3,3$.

Quid des espèces en solutions? NpO_2^+ est caractérisé par une bande d'absorption à 980 nm déplacée à 990 nm en présence d'agents complexants.

7

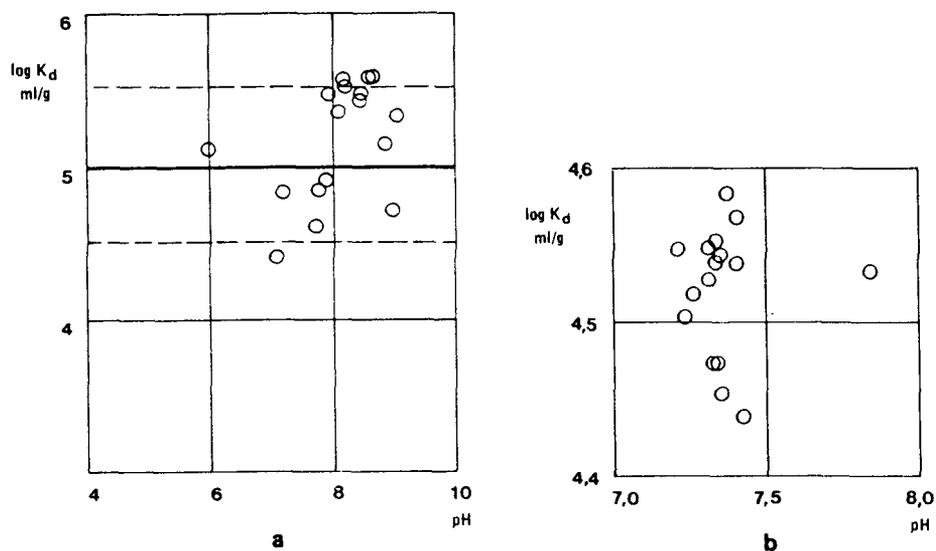


FIG.2. Courbe de partage de Pu(IV). a) $K_d = f(\text{pH})$; b) test de répétabilité. Argile 0,1 g, phase aqueuse 21 ml (dont 1 ml Pu(IV) 0,08 mM en HNO_3 de concentration variable).

Or en l'absence de complexants ajoutés à la suspension aqueuse de bentonite, nous observons effectivement NpO_2^+ jusqu'à pH 7 mais, pour $\text{pH} > 7$, la bande de 990 nm apparaît dans le spectre. Nous avons constaté qu'en présence de bentonite, les solutions à l'équilibre renfermant Cl^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- , F^- présentent à partir d'un certain pH cette bande qui n'existe pas dans le spectre des solutions qui n'ont pas été mises en contact avec de la bentonite. Très certainement, la dolomie contenue dans cette dernière est à l'origine de ce phénomène et la courbe 1a est la courbe de partage de NpO_2^+ sur la bentonite en présence du carbonate constitutif de l'argile. Les complexes carbonates jouent un rôle prépondérant dans la répartition des espèces de Np(V) en solution [1, 2].

Si maintenant nous raisonnons sur des solutions très diluées de Np, le rapport Np / complexant peut être très grand mais les résultats précédents restent valables quant à la prééminence des formes carbonatées en général au-delà de pH 7. Celles-ci vont se trouver en compétition principalement avec des espèces anioniques ou cationiques (voire neutres) formées entre NpO_2^+ et des ligands organiques naturels (acides humiques) ou artificiels (EDTA). Ce sont alors les caractéristiques physico-chimiques de la solution qui vont fixer la nature des espèces en solution.

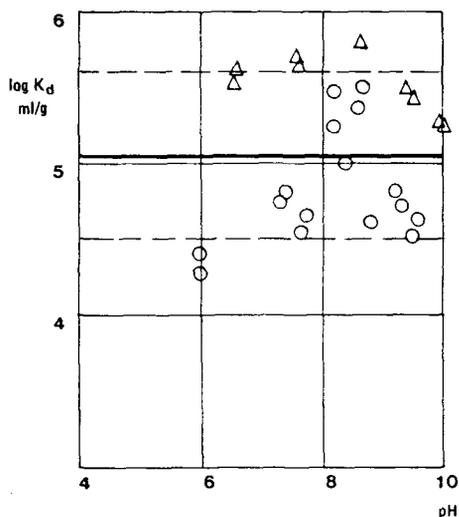


FIG. 3. Courbe de partage de Pu(IV) sur attapulgite. Argile 0,25 g, phase aqueuse 21 ml dont 1 ml solution de Pu(IV); ○ = Pu(IV) 0,19 mM en HClO₄ 0,1 M, △ = Pu(IV) 0,09 mM en HNO₃ 0,1 M.

Le comportement de Np(IV) a été examiné en milieu acide. Des premières mesures effectuées, il ressort que cette espèce n'est pas stable et est oxydée en Np(V). Il apparaît cependant qu'une fraction du neptunium total est fixée sur la bentonite en tant que Np(IV), car le coefficient de partage «apparent» trouvé est plus élevé que si la totalité du neptunium présent au contact de la bentonite était au degré (V).

3.2. Comportement du plutonium

Pu(IV) est assez fortement retenu par la bentonite et l'attapulgite quel que soit le pH, variable entre 5 et 9. Pu(VI) semble passer par un minimum de fixation sur la bentonite vers pH 3.

3.2.1. Système Pu(IV) – bentonite

Les variations de K_d en fonction du pH sont représentées à la figure 2a. La précision des mesures est identique à celle observée pour Np(V), à la différence près que, la variation $\log K_d = f(\text{pH})$ étant très faible, les points de mesure apparaissent plus dispersés. Sur la figure 2b est indiqué l'ordre de grandeur des variations en pH et en $\log K_d$ pour une série de mesures identiques (répétabilité).

TABLEAU I. RETENTION DE Pu(VI) SUR BENTONITE

Argile 0,1 g, phase aqueuse 21 ml (dont 1 ml Pu(VI) 0,141 mM en HNO₃ 1,26 M).
[Cérium]_T = 0,143 mM

Essai	Milliéquivalents OH ⁻ ajoutés	pH équilibre	[Pu(VI)] ₀ ^a (10 ⁻⁶ M)	Scintillation liquide (ipm) ^b	log K _d
1		1,80		150 220	
2		1,81		156 451	2,4
3	0,8	1,73	6,45	152 796	
4		1,75		147 454	
5		2,65		212 196	2,10
6		2,64		206 963	
7	0,85	3,10	6,44	222 112	2
8		3,56		213 221	2,1
9		5,66		169 630	
10		5,83		172 300	2,4
11	0,90	5,72	6,42	93 307	
12		5,71		182 858	
13		6,20		104 413	
14	0,95	6,21	6,41	136 590	2,7
15		6,21		117 844	
16		6,16		69 130	
17		6,69		21 938	3,5
18		6,62		10 693	3,8
19	1	7,18	6,4	3 480	4,3
20		7,52		1 075	4,8

^a Concentration initiale de Pu(VI).

^b 1 ml Pu(VI) 10⁻⁷ M = 5138 ipm.

10

TABLEAU II. RETENTION DE Am(III) SUR BENTONITE

Argile 0,1 g, phase aqueuse 21 ml (dont 1 ml Am(III) 0,087 mCi · l⁻¹ en HNO₃ 0,1 M)

pH équilibre	3,8	4,3	5,5	5,7	6,1	6,3
log K _d	2,5	2,7	3,3	3	3,5	3,7
pH équilibre	6,5	7	7,2	7,4	8	(12,4)
log K _d	3,7	4,7	5,2	4,8	5,2	5,2

Ces variations sont faibles et permettent de conclure à la fidélité des mesures en scintillation liquide et indirectement à l'homogénéité de la bentonite. Les écarts plus importants observés entre les points expérimentaux de la figure 2a n'ont pas d'explication immédiate. Une valeur moyenne de $\log K_d = 5 \pm 0,5$ dans tout le domaine de pH étudié semble raisonnable, sans corrélation apparente entre ces deux paramètres.

3.2.2. Système Pu(IV) – attapulgite

Ici encore, les résultats obtenus sont très voisins de ceux qui précèdent.

La figure 3 représente deux isothermes de partage de Pu(IV) obtenus en présence d'anions ClO₄⁻ et NO₃⁻. Il n'y a pas de différence notable entre bentonite et attapulgite quant aux valeurs de K_d, très élevées dans les deux cas.

3.2.3. Système Pu(VI) – bentonite

Le tableau I indique les valeurs de log K_d suivant le pH. Nous y avons inclus également les valeurs numériques obtenues en scintillation liquide, chaque valeur étant elle-même la moyenne de trois comptages de 10 minutes. Dans la colonne log K_d figure la valeur moyenne des essais se rapportant à des solutions de pH très proches, ou à la valeur individuelle pour une solution de pH donné.

Il apparaît une différence essentielle entre Pu(VI) et Pu(IV). Quel que soit le mode de rétention par la bentonite, les solutions de plutonium initialement aux degrés IV et VI se comportent différemment. Pu(IV) est uniformément retenu avec des coefficients de partage élevés tandis que la fixation de Pu(VI) reste faible jusqu'à pH 6 pour croître ensuite fortement et rejoindre celle de Pu(IV) au delà de pH 7.

3.3. Comportement de l'américium: Système Am(III) – bentonite

Les mesures sont rapportées dans le tableau II. L'américium ne pose pas de problèmes particuliers étant au degré d'oxydation III dans les conditions usuelles de pH et de Eh. Les valeurs de K_d obtenues vers pH 7–8 sont peut-être obtenues par défaut car nous sommes proches pour ces mesures de la limite de comptage de l'installation. Log K_d croît rapidement avec le pH pour atteindre la valeur $5 \pm 0,2$, entre pH 7 et 8.

4. CONCLUSION

Pour conclure, nous serions tentés de dire que la bentonite fixe de façon satisfaisante les éléments transuraniens au delà de pH 7. En milieu plus acide la rétention de Np(V) et Pu(VI) est nettement moins satisfaisante.

Cependant, cette étude qui, rappelons-le, entre dans le cadre d'un programme de recherche commun CEA-CCE va être poursuivie et complétée,

- d'une part, par l'étude de l'influence des complexants sur les plutonium (IV) et (VI) et l'américium, sur les valeurs des coefficients de partage,
- d'autre part, par l'étude de l'influence de cations compétitifs (Ca^{++} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , etc.), et il n'est pas sûr que les propriétés de rétention soient alors aussi bonnes.

Les résultats présentés ici font donc en quelque sorte office de «blanc» dans l'établissement des données visant à acquérir une meilleure connaissance du comportement des argiles eu égard aux éléments transuraniens. Ils sont obtenus dans des conditions idéales à des concentrations de transuraniens plus élevées que celles observées réellement ou assez proches (Pu, Am). Ils doivent donc être utilisés avec prudence pour toutes ces raisons. Tels quels, ils soulignent les différences de comportement entre les différents degrés d'oxydation des transuraniens et plus spécialement entre Pu(IV) et Pu(VI).

REFERENCES

- [1] SALTELLI, A., AVOGADRO, A., BERTOZZI, G., «Assessment of plutonium chemical forms in groundwater», Workshop on the Migration of Long-lived Radionuclides in the Geosphere, CCE, Bruxelles, 29–31 janvier 1979.
- [2] BILLON, A., «Sur l'existence de complexes carbonatés de Np(V) en solution aqueuse», Behavior of Transuranics in the Aquatic Environment and Sediment – Water Exchanges: Techniques for Identifying Speciation, CCE, Ispra, 24–28 mars 1980. A paraître sous forme d'une publication de l'AIEA.

12/12